



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2012147163/02, 06.11.2012**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.11.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **06.11.2012**(45) Опубликовано: **20.01.2014** Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **Fitting H.-J et. al. Multimodal luminescence spectra of ion-implanted silica. Физика и техника полупроводников. 2007, т. 41, вып.4, с.467-470. RU 2010137365 А, 20.03.2012. US 7220609 В2, 22.05.2007. JP 63-023328 А, 30.01.1988. JP 05-345942 А, 27.12.1993.**

Адрес для переписки:

**620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УрФУ, центр интеллектуальной
собственности**

(72) Автор(ы):

**Зацепин Анатолий Федорович (RU),
Кортов Всеволод Семенович (RU),
Бунтов Евгений Александрович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)**

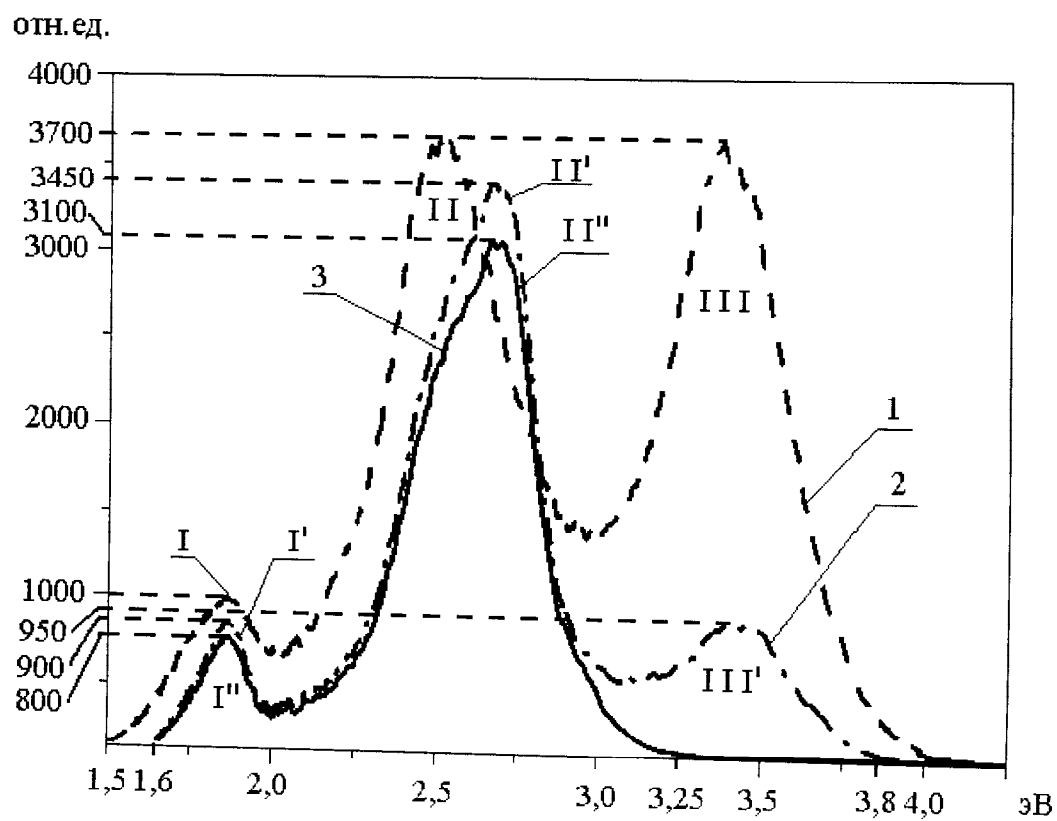
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНОФОРА В ВИДЕ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ИОНАМИ СЕЛЕНА НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

(57) Реферат:

Изобретение к способу получения люминофора в виде аморфной пленки диоксида кремния с ионами селена, расположенной на кремниевой подложке. Способ включает имплантацию ионов селена с энергией ионов 300 ± 30 кэВ при флюенсе

$4 \div 6 \cdot 10^{16}$ ион/см² в указанную пленку и первый отжиг при температуре $900 \div 1000^\circ\text{C}$ в

течение $1 \div 1,5$ часов в атмосфере сухого азота. При этом пленку дополнительно отжигают при температуре $500 \div 650^\circ\text{C}$ в течение $1,5 \div 2,5$ часов в воздушной атмосфере. Технический результат - повышение стабильности спектра фотолюминесценции люминофора, обладающего люминесцентным излучением в видимом диапазоне $380 \div 760$ нм. 1 ил., 1 табл., 3 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C23C 14/48 (2006.01)*C23C 14/58* (2006.01)*C23C 14/06* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012147163/02, 06.11.2012**(24) Effective date for property rights:
06.11.2012

Priority:

(22) Date of filing: **06.11.2012**(45) Date of publication: **20.01.2014 Bull. 2**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,
tsentr intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Zatsepin Anatolij Fedorovich (RU),
Kortov Vsevolod Semenovich (RU),
Buntov Evgenij Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)****(54) METHOD OF PRODUCING PHOSPHOR IN FORM OF AMORPHOUS FILM OF SILICON DIOXIDE WITH SELENIUM IONS ON SILICON SUBSTRATE**

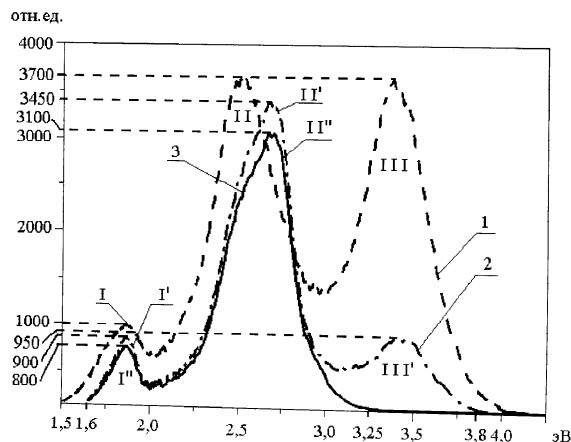
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves implanting selenium ions with ion energy of 300 ± 30 keV with fluence of $4-6 \cdot 10^{16}$ ions/cm² into said film and first annealing at temperature of 900-1000°C for 1-1.5 hours in an atmosphere of dry nitrogen. The film is further annealed at temperature of 500-650°C for 1.5-2.5 hours in an air atmosphere.

EFFECT: high stability of the photoluminescence spectrum of the phosphor having luminescent radiation in the visible region.

1 dwg, 1 tbl, 3 ex



Изобретение характеризует способ получения люминофора в виде аморфной пленки диоксида кремния с ионами селена, расположенной на кремниевой подложке, и сам полученный люминофор. Люминофор может быть использован при создании нового поколения приборов микро-, оптоэлектроники и фотоники, совместимых с устройствами и элементами на основе кремния, в частности, для использования в системах и устройствах передачи, преобразования и детектирования сигналов малой мощности.

Прототипом предложенного способа является способ получения люминофора в виде аморфной пленки диоксида кремния на кремниевой подложке путем внедрения в указанную пленку ионов селена ионной имплантацией с энергией ионов 300 ± 30 кэВ при флюенсе $4 \div 6 \cdot 10^{16}$ ион/см² с последующим отжигом при температуре $900 \div 4000^\circ\text{C}$ в течение $1 \div 1,5$ часов в атмосфере сухого азота [Физика и техника полупроводников, 2007, том 41, вып.4, стр.467-470].

В люминофоре, полученном способом-прототипом, имеются излучательные кислородно-дефицитные ODC-центры, которые нестабильны во времени, вызывают эффект старения полученного люминофора - приводят к изменению во времени интенсивности и цветового тона фотолюминесценции. Способ-прототип не обеспечивает возможности управления цветовым тоном фотолюминесценции при изготовлении люминофора вследствие преобладающего влияния на цветовой тон излучения имеющихся ODC-центров, количество которых не регулируется параметрами способа.

Кроме того, спектр фотолюминесценции люминофора, полученного способом-прототипом, при возбуждении люминофора жестким ультрафиолетом ($3,7 \div 15$ эВ) определяется суперпозицией красного, зеленого, фиолетового и ультрафиолетового излучений. Красное, зеленое и фиолетовое излучения, энергии фотонов которых находятся в пределах $1,6 \div 3,2$ эВ, а диапазон длин волн - $380 \div 760$ нм, относятся к видимой области. Испускание люминофором-прототипом ультрафиолетового излучения с энергиями фотонов более 3,2 эВ недопустимо при создании нового поколения приборов микро-, оптоэлектроники и фотоники, совместимых с устройствами, изготавливаемыми на основе существующих кремниевых технологий. Причиной является то, что под воздействием ультрафиолетового излучения в кристаллической структуре указанных приборов реализуется экситонный механизм подпорогового образования дефектов типа френкелевских пар, ведущих к необратимой деградации функциональных свойств приборов.

Задачей предложенного изобретения является создание способа получения люминофора, характеризующегося повышенной стабильностью спектра фотолюминесценции люминофора в течение его эксплуатации и люминесцентным излучением, находящимся только в диапазоне от 380 до 760 нм, без присутствия ультрафиолетового излучения.

Для решения поставленной задачи предложенный способ получения люминофора в виде аморфной пленки диоксида кремния с ионами селена на кремниевой подложке путем внедрения в указанную пленку ионов селена ионной имплантацией с энергией ионов 300 ± 30 кэВ при флюенсе $4 \div 6 \cdot 10^{16}$ ион/см² с первым отжигом при температуре $900 \div 1000^\circ\text{C}$ в течение $1 \div 1,5$ часов в атмосфере сухого азота, отличается тем, что люминофор дополнительно отжигают при температуре $500 \div 650^\circ\text{C}$ в течение $1,5 \div 2,5$ часов в воздушной атмосфере.

Причиной повышения стабильности интенсивности и цветового тона получаемого люминофора во времени является то, что при дополнительном отжиге в воздушной

атмосфере при температуре $500 \div 650^\circ\text{C}$ в течение $1,5 \div 2,5$ часов возникшие на предыдущих этапах способа нестабильные (термодинамически неравновесные) радиационные дефекты типа ODC-центров, обычно излучающие в диапазоне длин волн $269 \div 477$ нм ($2,6 \div 4,6$ эВ), превращаются в устойчивые нелюминесцирующие Е-центры, которые не оказывают влияния на интенсивность и цветовой тон излучения в диапазоне $380 \div 760$ нм.

Кроме того, при осуществлении способа изменением времени дополнительного отжига можно варьировать возникающее в люминофоре соотношение между интенсивностями видимого ($380 \div 760$ нм) и ультрафиолетового (менее 380 нм) диапазонов люминесцентного излучения. Это обеспечивает создание люминофора с требуемым спектром свечения, а именно, при времени дополнительного отжига от 1,5 часов до 2,5 часов в спектре фотолюминесценции отсутствует ультрафиолетовое излучение с длинами волн менее 380 нм и энергиями более 3,2 эВ.

При времени дополнительного отжига менее 1,5 часов, например, 1 час, в спектре люминесценции присутствует ультрафиолетовое излучение (менее 380 нм и более 3,2 эВ).

Использование времени дополнительного отжига более 2,5 часов и температуры отжига более 650°C нецелесообразно вследствие возрастания временных затрат и энергетических потерь. Кроме того, при этом происходит изменение состояния центров люминесценции, ответственных за красное и зеленое свечение, и наблюдается сдвиг полосы красной люминесценции в инфракрасную часть спектра (область невидимого излучения).

Таким образом, обеспечивается решение поставленной задачи - создание люминофора с устойчивым в процессе эксплуатации фотолюминесцентным излучением видимого диапазона $380 \div 760$ нм, энергии фотонов которого находятся в пределах $1,6 \div 3,2$ эВ.

На фигуре изображены спектры фотолюминесценции люминофоров, полученных известным и предложенным способами. По вертикальной оси отложена интенсивность излучения в относительных единицах (отн. ед.), по горизонтальной - длины волн излучения (нм). Спектры измерены при ультрафиолетовой фотостимуляции квантами с энергией $3,7 \div 15$ эВ. Арабскими цифрами на фигуре обозначены: 1 - спектр излучения люминофора, полученного способом-прототипом (пунктир); 2 - спектр излучения люминофора, полученного способом, включающим дополнительный отжиг длительностью 1 час (штрих-пунктир); 3 - спектр излучения люминофора, полученного предложенным способом при временах дополнительного отжига, находящихся в пределах от 1,5 до 2,5 часов (сплошная линия). Римскими цифрами на фигуре обозначены: I, I' и I'' - пики красного излучения, II, II' и II'' - пики зеленого излучения, III и III' - пики ультрафиолетового диапазона.

В таблице приведены режимы отжига в воздушной атмосфере образцов люминофора в виде аморфной пленки диоксида кремния на кремниевой подложке с введенными в пленку ионами селена (1, 2, 3). Номера образцов соответствуют номерам спектров излучения, приведенных на фигуре.

Таблица				
№ образца	Отжиг в воздушной атмосфере	Температура отжига в воздушной атмосфере ($^\circ\text{C}$)	Время отжига в воздушной атмосфере (час)	Максимальная интенсивность ультрафиолетового излучения (отн. ед.)
1	Не проведен	-	-	3700
2	Проведен	500	1	950
3	Проведен	$500 \div 650$	$1,5 \div 2,5$	0

Имплантация ионов селена в аморфную пленку диоксида кремния с толщиной 500 нм, термически выращенную на кремниевой подложке, осуществлялась с помощью ионного источника, работающего в непрерывном режиме с энергией ионов 300 ± 30 кэВ при флюенсе $4 \div 6 \cdot 10^{16}$ ион/см². Такие параметры имплантации обеспечивают долю внедренных ионов около 4% на глубине 250 нм (половина толщины пленки диоксида кремния). Перед облучением образцы аморфной пленки диоксида кремния на кремниевой подложке промывались в спиртовой ванне.

Образцы отжигались в электропечи. Первый отжиг проводился при температуре $900 \div 1000^\circ\text{C}$ в течение $1 \div 1,5$ часов в атмосфере сухого азота, дополнительный отжиг - при температуре $500 \div 650^\circ\text{C}$ в течение $1,5 \div 2,5$ часов в воздушной атмосфере. Кроме того, образцы отжигались в воздушной атмосфере при температуре $500 \div 650^\circ\text{C}$ в течение времени, которое было меньше, чем 1,5 часа и больше, чем 2,5 часа.

Полученные образцы люминофора в виде аморфной пленки диоксида кремния с ионами селена на кремниевой подложке представляют собой плоскопараллельные пластины площадью 1 см², толщиной 0,5 мм, с поверхностью оптического качества.

Фотолюминесценция полученного люминофора возбуждалась ультрафиолетовым излучением с энергией фотонов в интервале $3,7 \div 15$ эВ (синхротронное излучение) через монохроматор. Фотолюминесцентные спектры регистрировались с помощью фотоумножителя R6358P Hamamatsu.

Ниже описаны примеры изготовления образцов люминофора в виде аморфной пленки диоксида кремния на кремниевой подложке с включением в указанную пленку ионов селена, внедренных ионной имплантацией. Номера примеров соответствуют номерам образцов в таблице и номерам спектров, приведенных на фигуре.

Пример 1. Имплантация ионов селена в аморфную пленку диоксида кремния на кремниевой подложке осуществлялась ионами с энергией 300 кэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Первый отжиг проведен при температуре 900°C в течение 1 часа в атмосфере сухого азота. Дополнительный отжиг не проводился. Спектр фотолюминесценции полученного образца люминофора содержит полосы красного излучения (I на фигуре) с максимальной интенсивностью 1000 отн. ед., зеленого излучения (II на фигуре) с максимальной интенсивностью 3700 отн. ед., а также полосу ультрафиолетового излучения (III на фигуре) с максимальной интенсивностью 3700 отн. ед. Этот образец люминофора имеет спектр фотолюминесценции, приведенный на фигуре под номером 1, простирающийся от 1,5 до 4,0 эВ.

Пример 2. Имплантация ионов селена в аморфную пленку диоксида кремния на кремниевой подложке осуществлялась ионами с энергией 300 кэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Первый отжиг проведен при температуре 1000°C в течение 1 часа в атмосфере сухого азота. Дополнительный отжиг выполнен при температуре 500°C в течение 1 часа в воздушной атмосфере. Спектр фотолюминесценции такого образца люминофора содержит полосы красного излучения (I' на фигуре) с максимальной интенсивностью 900 отн. ед., зеленого излучения (II' на фигуре) с максимальной интенсивностью 3450 отн. ед., а также полосу ультрафиолетового излучения (III' на фигуре) с максимальной интенсивностью 950 отн. ед. Ширина спектра этого образца люминофора находится в интервале от 1,6 до 3,8 эВ, спектр приведен на фигуре под номером 2.

Пример 3. Имплантация ионов селена в аморфную пленку диоксида кремния на кремниевой подложке осуществлена с энергией ионов 300 кэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{16}$

ион/см². Первый отжиг проведен при температуре 900°C в течение 1 часа в атмосфере сухого азота. Дополнительный отжиг выполнен при температуре 500°C в течение 1,5 часов в воздушной атмосфере. Спектр фотолюминесценции этого образца люминофора (номер 3 на фигуре) содержит полосы красного излучения (I" на фигуре) с максимальной интенсивностью 800 отн. ед. и зеленого излучения (II" на фигуре) с максимальной интенсивностью 3100 отн. ед. Ультрафиолетовое свечение отсутствует. Образец люминофора характеризуется люминесцентным излучением только в диапазоне от 1,6 до 3,2 эВ (380÷760 нм).

Кроме этого, в рамках примера 3 проведено изготовление еще нескольких образцов люминофора при температурах дополнительного отжига 520 и 650°C, при времени дополнительного отжига 1,7 и 2,5 часа. В этих случаях получены образцы люминофора, спектр люминесценции которых совпадает со спектром 3, приведенным на фигуре. Таким образом, и эти образцы люминофора обладают люминесцентным излучением только в диапазоне от 1,6 до 3,2 эВ (380÷760 нм).

Формула изобретения

Способ получения люминофора в виде аморфной пленки диоксида кремния с ионами селена на кремниевой подложке, включающий внедрение в указанную пленку ионов селена ионной имплантацией с энергией ионов 300±30 кэВ при флюенсе 4÷6·10¹⁶ ион/см² с первым отжигом при температуре 900÷1000°C в течение 1÷1,5 ч в атмосфере сухого азота, отличающийся тем, что упомянутую пленку дополнительно отжигают при температуре 500÷650°C в течение 1,5÷2,5 ч в воздушной атмосфере.